

## 二,三のスピロ共役化合物の合成

著者	佐藤 敏弥
号	275
発行年	1971
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/23608">http://hdl.handle.net/10097/23608</a>

氏名・（本籍）	さ　　とう　　とし　　や 佐　藤　敏　弥
学　位　の　種　類	理　学　博　士
学　位　記　番　号	理　博　第　2　7　5　号
学位授与年月日	昭和46年12月24日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専門課程	東北大学大学院理学研究科 （博士課程）化学専攻修了
学　位　論　文　題　目	二，三のスピロ共役化合物の合成
論文審査委員	（主査）向　井　利　夫　教授 北　原　喜　男　教授 高　瀬　嘉　平　教授 戸　田　敬　助教授

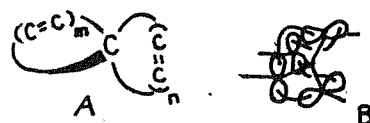
## 論　文　目　次

第一章	緒　　論
第二章	シクロヘプタジエニリデン合成の試み
第二節	シクロヘプタ-2, 6-ジエノンとトシルヒドラジン, ヒドラジンおよび ヒドロキシルアミンの反応およびシクロヘプタ-3, 5-ジエノンとトシルヒ ドラジンの反応
第二節	シクロヘプタ-2, 6-ジエノンとアミン類の反応
第三節	トロピノントシルヒドラゾンおよび3, 6-ジモルフオリノシクロヘプタノ ントシルヒドラゾン
第三章	スピロ[3, 4-ジフェニルピラゾール-5, 3'-トロパン] のホフマン分解 反応
第四章	1, 2-ジフェニルスピロ[2, 6]ノナテトラエン合成の試み
第一節	スピロ[1, 2-ジフェニルシクロプロペン-3, 3'-トロパン] のホフマン 分解反応
第二節	脱水素反応
第五章	スピロ[6, 6]トリアデカ-1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサエン合成の試み

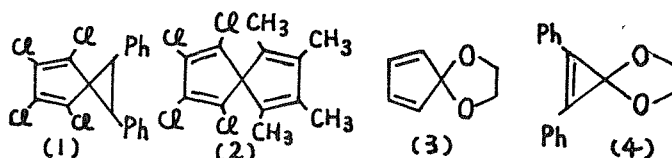
# 論文内容要旨

## 第一章 緒 論

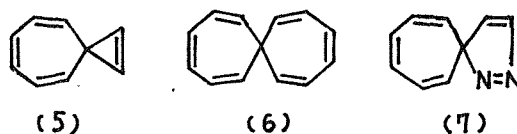
スピロ共役化合物とは一般式 A で表わされるような一群の化合物であって、B で示されたように正四面体の頂点の 4 つの炭素において、直交した 4 つの  $\pi$  軌道が相互作用を及ぼす化合物を言う。m および n は、共役している  $\pi$  結合の数である。



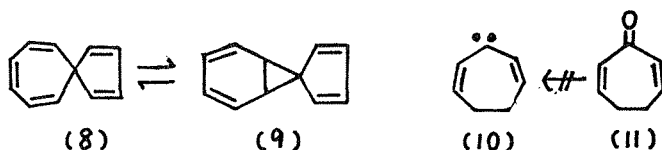
1967 年 Simmons, 福永は m および n が偶数か奇数かによって、規則的に電子密度の片よりや UV 吸収の変化が起ることを示した。このスピロ共役の概念は 1 つの環がケタールになった化合物にもあてはめることができる。例えば、今まで合成されたスピレン(1)(2)やポリエンケタール(3)(4)においては、UV 吸収にかなりの影響が見られ彼らの理論をある程度支持している。



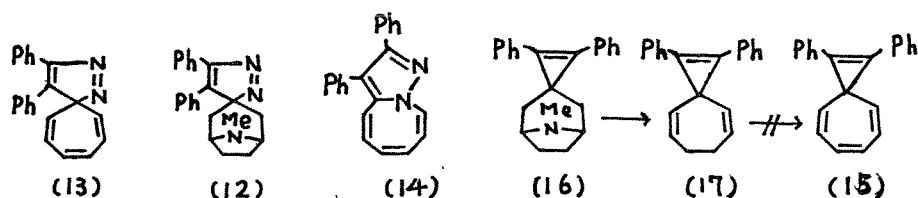
本研究は、 $m = 3$ 、すなわち一方の環が 7 員環を有するスピレン化合物のうち、まだ合成されていない (1, 3) スピレン(5)および (3, 3) スピレン(6)の合成、またすでに合成されている (2, 3) スピレンのジアザ誘導体(7)の合成を目的とするものである。この系列のスピレン類においては、スピロ共役の問題に加えて、シクロヘプタリエンとノルカラジエンの原子価異性の問題も研究の対称になる。例えば (2, 3) スピレン(8)は常温付近において(9)の形で存在すると言われている。すなわち 5 員環は(9)の 3 員環部を強める作用をもっている。こ



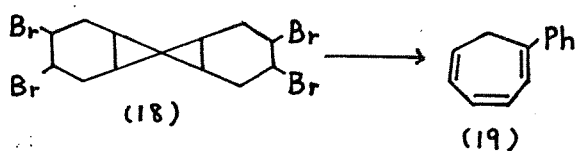
の種原子価異性に関しては、Hoffmann が置換基効果に関する理論を提出しているが、まだ解明すべき多くの問題がある。本研究は、(5)(6)(7)の合成によって、スピロ共役およびシクロヘプタ



トリエン-ノルカラジエンの原子価異性に関し新知見を得ることもあわせ目的とした。第二章にてはシクロヘプタジエニリデン (10) の合成を述べるが、結果的には (10) の生成に成功しなかったので、予備実験としてシクロヘプタジエノン (11) とアミン類の付加反応について述べる。第三章では、第二章で得られたスピロ化合物 (12) から (7) のジフェニル誘導体 (13) の合成を目的とする実験について述べる。目的の (13) は得ることが出来なかったが興味ある含窒素複素環化合物 (14) を得ることが出来た。

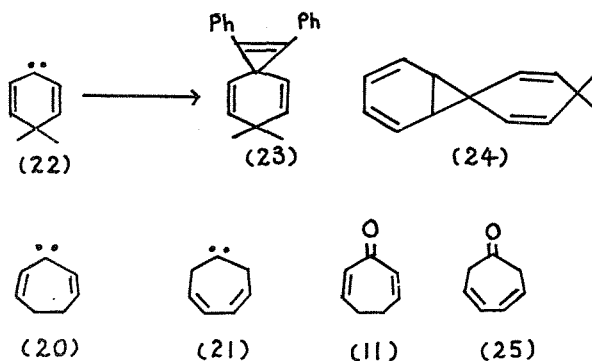


第四章においては、(5) のジフェニル誘導体 (15) の合成を目的とした研究を行った。(16) より出発してスピロ化合物 (17) の合成には成功したが、(15) までみちびくことができなかった。また第五章では (3, 3) スピレン (6) の合成を目的として実験を行った。この場合にも (18) の脱臭化水素によって (6) を得ようとしたが 1-フェニルトロピリデン (19) を得たにすぎない。以下各章について説明する。



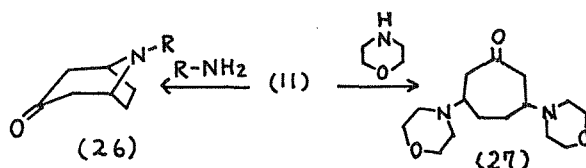
## 第二章 シクロヘプタジエニリデン合成の試み

第一節シクロヘプタジエニリデン (20) (21) は、シクロヘプタトリニリデンと違いシクロヘキサジエニリデン (22) 同様にアセチレン誘導体やベンゼン誘導体に付加するものと考えた。シクロヘプタジエニリデン (20) を得るためにケトン (11) とトシルヒドラジン、ヒトラジン、ヒドロキシルアミンとの

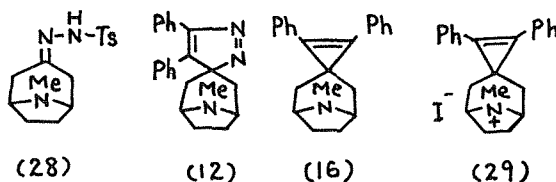


反応を行ったが、いずれもタール状物を得るのみだった。また、ケトン (25) とトシルヒドラジンとの反応でもタール状物を得るのみで、目的のカルベン (20) (21) を得ることが出来なかった。

第二節 (11) とトシルヒドラジンの反応では、タール状物の NMR スペクトルに二重結合性の水素が見られないことから、(11) はアミン類と容易に付加するものと考えて、メチルアミン、アニリン誘導体との反応を行ったところ、好収量でノルトロピノン誘導体を与えた。また、モルフォリンとは 1 対 2 の付加体を与えた。

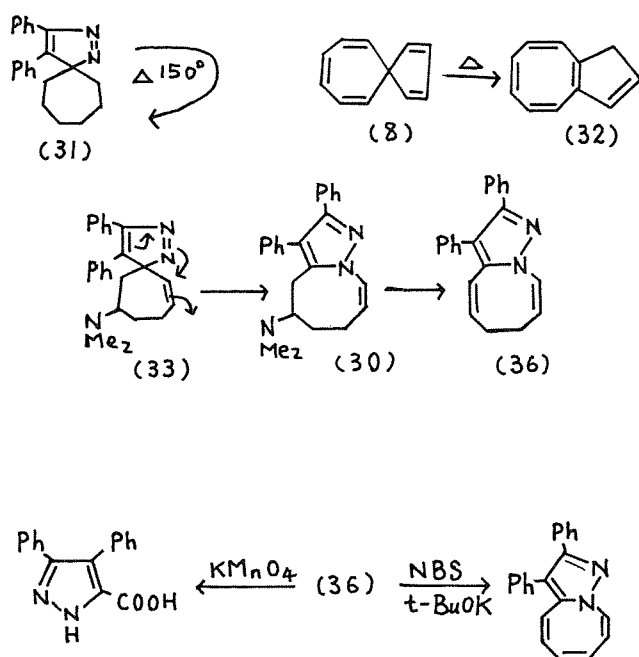


第三節では、トロピノンとトシルヒドラジンの塩酸塩との反応でトロピノンのトシルヒドラゾンの塩酸塩を生成し、重曹で脱塩酸してヒドラゾン (28) を得た。(28) のナトリウム塩をダイグライム中トランとともに加熱するとスピロ化合物 (12) を好収量で与える。さらに光照射して別のスピロ化合物 (16) を得ることが出来たが、この化合物は油のため沃化メチルで安定な四級塩の結晶 (29) として得られる。



### 第三章 スピロ〔3,4-ジフェニルピラゾール-5,3'-トロパン〕のホフマン分解反応

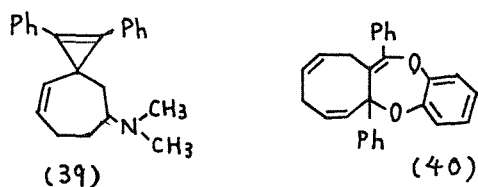
(12) のホフマン分解反応を行い脱水素して目的のスピロ化合物 (13) を得る目的で、(12) のメチオダイドを合成しホフマン分解反応を行ったところ、分解生成物 (30) が得られた。このことは、スピロ化合物 (31) はこのホフマン分解温度ではかなり安定であること、スピレン (8) が熱で容易に転位することを考えると、分解生成物 (33) が図に示すようにピラゾール環と 7 員環の二重結合との相互作用で (30) が得られたと考えられる。(30) は再びホフマン分解を行い分解生成物 (36) を得る。この反応は、ピラゾール環の 1,5-移動の容易さから新しい含窒素化合物の合成には有利な方法になり得る。(36) は NBS による臭素化、続いて *t*-BuOK による脱臭化水素によって (37) を得た。また (36) は  $\text{KMnO}_4$  で酸化してピラゾールカルボン酸 (38) を与える。



#### 第四章 1,2-ジフェニルスピロ〔2,6〕ノナテトラエン合成の試み

第一節メチオダイド (29) をホフマン分解すると分解生成物 (39) が得られる。(39) をさらにホフマン分解してスピロ化合物 (17) を結晶として得ることができる。

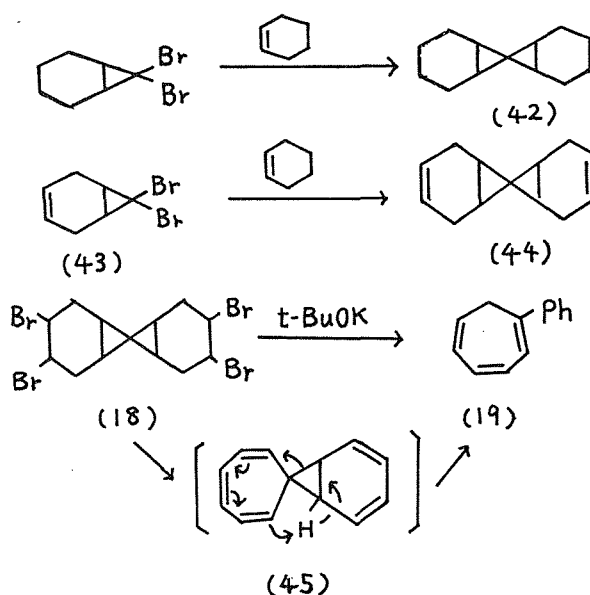
第二節では (17) の脱水素反応を行った。DDQ との反応では、いずれもタール状物を与え (15) を得ることができなかった。O-クロラニルとの反応では、1対1の付加体を得られ、その構造は、NMR、マススペクトルから (40) と決定した。また (17) と NBS の反応では、黄色の油を与えるが、濃縮状態で比較的不安定である。NMR スペクトルからは (15) とは思われない。マススペクトルから  $M+268$  を示し (15) の転位生成物と思われるが構造は未定である。いずれにせよ (15) はかなり不安定な化合物であると推定した。



#### 第五章 スピロ〔6,6〕トリアデカー 1,3,5,7,9,11-ヘキサエン合成の試み

スピロ化合物 (6) の合成の手段として、ジブromノルカランがシクロヘキセン中アルキルリチウ

ムと反応して、スピロ化合物 (42) を与える事実を参考にしてジブromノルカレン (43) をシクロヘキサジエン中ブチルリチウムと反応させて (44) を得ることが出来た。(44) をブrom化して得られる四臭化物 (18) を DMSO 中  $t\text{-BuOK}$  と反応させて目的の (6) を得ようとしたが 1-フェニルトロピリデン (19) が代りに生成した。(19) の生成機構としてはスピロ化合物 (45) において水素の 1,9-移動と考えると合理的に説明できる。



以上のごとく、目的のスピロ化合物 (6) (13) (15) を得ることはできなかったが、特に (6) および (15) は化合物本来の性質として不安定な可能性が強い。従って本研究の目的は達せられなかったが合成の過程において興味あるスピロ化合物の転位反応などを見出すことができた点や、新しい型の含窒素複素環化合物の合成方法を示唆した点で重要な知見を得たと信ずる。

## 論文審査結果の要旨

スピロ共役化合物は1967年 Simmons, 福永の理論が提出されてから、有機化学者からとくに注目されるようになった。すでに〔1,2〕-,〔2,2〕-および〔2,3〕スピレン誘導体の合成は報告されているが、〔1,3〕-および〔3,3〕-スピレン誘導体また〔2,3〕-スピレンでも、その窒素誘導体の合成は知られていない。本研究はこれらの合成を目的としたものである。

当初計画したシクロヘプタトリエニリデンの付加反応は、このカルベンが本質的にアルケン、アルキン類との付加反応に不活性であったため放棄せざるをえなかった。そこでシクロヘプタジエニリデンの生成を試みたが、このカルベンは生成できなかった。その間2,6-シクロヘプタジエノンとアミン類の反応を基礎的に検討し、二三の知見を得た(2章)。

ついでトロピノン類からカルベンを導き、付加反応を行い、のちホフマン分解を用いて目的のスピレン類を合成する方法をとった。この方法でスピロ〔3,4-ジフェニルピラゾール-5,3'-トロパン〕を得、ホフマン分解を行ったところ、やはり目的物をうることができなかったが、窒素二原子を含む五および八員環の縮環した新しい型の複素環化合物を合成することが出来た(3章)。

ついで〔1,3〕-スピレンの1,2-ジフェニル誘導体の合成を目的として、トロパンのカルベンとトランの付加物をホフマン分解して1,2-ジフェニルスピロ〔2,6〕ノナトリエンを生成し、その脱水素反応を種々試みた。目的物はかなり不安定である推定をなし得たほか、0-クロラニルとの反応によってエーテル結合を2ケ含む化合物を得て、この構造をスペクトル的手段によって、ほぼ決定した(4章)。

おわりに〔3,3〕-スピレンの合成を試みた。ジブロムノルカレンをシクロヘキサジェンと反応させて得たスピロ化合物を臭素化し、ついで得られた四臭素化合物より4分子の臭化水素を一括に脱離し、目的物の原子価異性のスピロ〔7,7-ジノルカラジェン〕を得ようとした。この際得られたのは異性体の2-フェニルトロピリデンであった(5章)。

以上のごとく、目的のスピレン化合物の合成には成功していないが、その実験過程において、新しい型の複素化合物の合成法を開発したことや、興味ある転位反応を見出した点は注目すべき新知見である。よって佐藤敏弥提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。